

**PCT** ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



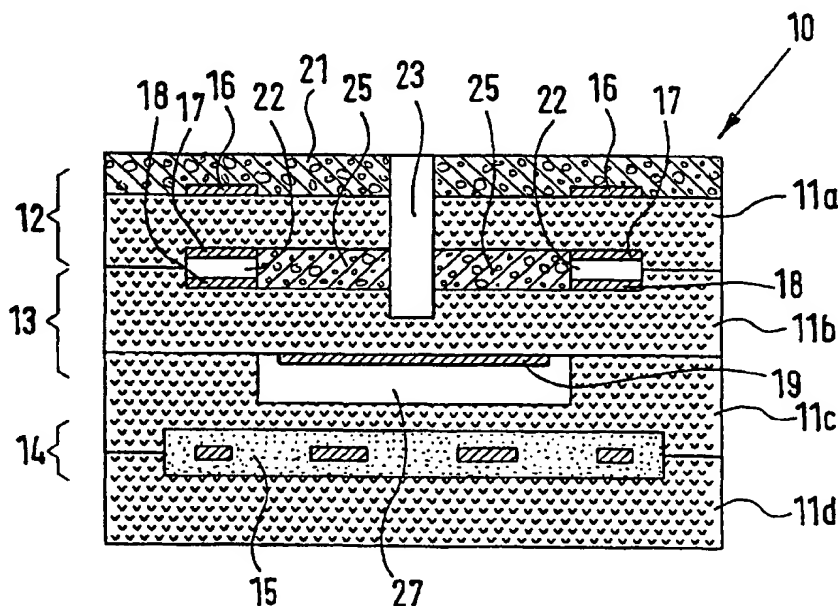
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>G01N 27/417</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/57168</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. September 2000 (28.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00754		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 2000 (10.03.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 12 100.1 18. März 1999 (18.03.99) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STANGLMEIER, Frank [DE/DE]; Ellen-Key-Weg 8, D-71696 Moeglingen (DE). SCHUMANN, Bernd [DE/DE]; Daimlerstrasse 23, D-71277 Rutesheim (DE). MOSER, Thomas [US/US]; Herrenwiesenweg 17, D-71701 Schwieberdingen (US).			

(54) Title: ELECTROCHEMICAL GAS SENSOR

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCHER GASSENSOR

(57) Abstract

The invention relates to an electrochemical gas sensor for determining the concentration of oxidizable gas components, comprising an electrochemical measuring cell (13) with a measuring electrode (18) and a reference electrode (19). Said measuring electrode (18) is made from a material that cannot or cannot fully catalyse the regulation of the gas equilibrium. At least one electrochemical pump cell (12) with at least one inner pump electrode (17) is provided in addition to the electrochemical measuring cell (13), said electrochemical pump cell being located in a measuring gas chamber (22) together with the measuring electrode (18). Oxygen is pumped into or out of the measuring gas chamber (22) by the pump cell (12), the partial oxygen pressure in the measuring gas chamber (22) being regulated to a Lambda value of  $\geq 1,3$ .



### (57) Zusammenfassung

Es wird ein elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten vorgeschlagen, der eine elektrochemische Messzelle (13) mit einer Messelektrode (18) und einer Referenzelektrode (19) aufweist. Die Messelektrode (18) ist aus einem Material ausgeführt, das die Gasgleichgewichtseinstellung nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Zusätzlich zur elektrochemischen Messzelle (13) ist mindestens eine elektrochemische Pumpzelle (12) mit zumindest einer inneren Pumpelektrode (17) vorgesehen, die zusammen mit der Messelektrode (18) in einem Messgasraum (22) angeordnet ist. Von der Pumpzelle (12) wird Sauerstoff in den Messgasraum (22) hinein oder heraus gepumpt, wobei der Sauerstoffpartialdruck im Messgasraum (22) auf einen Lambda-Wert von  $\geq 1,3$  eingestellt wird.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Elektrochemischer Gassensor

10

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten in Gasgemischen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

15

## Stand der Technik

20

25

30

Aus der DE-OS 23 04 464 ist ein elektrochemischer Gassensor bekannt, bei dem eine die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht katalysierende Elektrode aus Gold oder Silber vorgesehen ist, die mit einer die Gleichgewichtseinstellung des Meßgases katalysierenden Elektrode aus Platin zusammenwirkt. Die katalytisch inaktiven Elektrodenmaterialien bewirken, daß an der Elektrode zwischen dem Sauerstoff und den oxidierbaren bzw. reduzierbaren Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion stattfindet. Dadurch wird selbst bei eingeregelter hohen Lambda-Werten der im Meßgas mitgeführte freie Sauerstoff mit beispielsweise  $C_3H_6$  oder CO kaum umgesetzt, so daß sowohl freier Sauerstoff wie auch  $C_3H_6$  bzw. CO die Drei-Phasen-Grenze an der katalytisch inaktiven Elektrode erreichen. Ein derartiger Gassensor besitzt jedoch eine erhebliche Querempfindlichkeit gegenüber dem im Gasgemisch ebenfalls vorhandenen Sauerstoff.

## Vorteile der Erfindung

5 Der erfindungsgemäße Gassensor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß durch das Zupumpen von Sauerstoff die Querempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff reduziert werden kann. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß ein fertigungstechnisch ausgereiftes Basissensorelement genutzt werden kann, das lediglich durch 10 eine Modifizierung der Elektroden verändert werden muß. Als Basissensorelement dient ein sogenannter Breitbandsensor zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration, der aus einer Pumpzelle und einer Konzentrationszelle (Meßzelle) besteht, wobei ein Mischpotentialsensor mit vorgeschalteter 15 Sauerstoff-Pumpzelle gebildet wird. Die Verwendung des fertigungstechnisch ausgereiften Basissensorelements bietet erhebliche Kostenvorteile gegenüber einem für jeden Anwendungsfall spezialisierten Sensorelementaufbau.

20 Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Sensorelements möglich. Die Querempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist weitestgehend dadurch zu reduzieren, wenn der über die Pumpzelle im 25 Meßgasraum einstellbare Sauerstoffpartialdruck einem Lambda-Wert von  $\geq 1,3$  aufweist.

## Zeichnung

30 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die Figur zeigt einen Querschnitt durch ein Sensorelement eines erfindungsgemäßen Gassensors.

## Ausführungsbeispiel

Die Figur zeigt ein planares Sensorelement 10 eines elektrochemischen Gassensors, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytträgerschichten 11a, 11b, 11c und 11d aufweist. Die Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden nach dem Sintern einen planaren keramischen Körper aus. Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers wird durch Zusammenlaminiieren der mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt. Jede der Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d ist aus sauerstoffionenleitendem Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit  $Y_2O_3$  stabilisiertem  $ZrO_2$ , ausgeführt.

Das Sensorelement 10 weist eine elektrochemische Pumpzelle 12 und eine elektrochemische Meßzelle 13 (Konzentrationszelle) sowie einen Widerstandsheizer 14 auf. Der Widerstandsheizer 14 ist zwischen den Festelektrolytträgerschichten 11c und 11d angeordnet und in eine elektrische Isolation 15 aus beispielsweise  $Al_2O_3$  eingebettet. Mittels des Widerstandsheizers 14 wird das Sensorelement 10 auf die entsprechende Betriebstemperatur von beispielsweise 500°C erhitzt.

Die Pumpzelle 12 besitzt eine äußere Pumpelektrode 16 und eine innere Pumpelektrode 17. Die Meßzelle 13 ist mit einer Meßelektrode 18 und einer Referenzelektrode 19 ausgeführt. Die äußere Pumpelektrode 16 ist mit einer porösen Schutzschicht 21 abgedeckt und dem Meßgas ausgesetzt. Die innere Pumpelektrode 17 der Pumpzelle 12 und die Meßelektrode 18 der Meßzelle 13 befinden sich gegenüberliegend in einem Meßgasraum 22, der über ein

Gaszutrittsloch 23 mit dem Meßgas in Verbindung steht. Die Referenzelektrode 19 befindet sich in einem Referenzgaskanal, der mit einem Referenzgas, beispielsweise Luft in Verbindung steht.

5

In Diffusionsrichtung des Meßgases ist innerhalb des Meßgasraums 22 der inneren Pumpelektrode 17 und der Meßelektrode 18 eine poröse Diffusionsbarriere 25 vorgelagert. Die poröse Diffusionsbarriere 25 bildet einen Diffusionswiderstand bezüglich des zu den Elektroden 17, 18 diffundierenden Gases aus.

10

Der beschriebene Aufbau des Sensorelements 10 entspricht einem sogenannten Breitbandsensor zur Bestimmung des Lambda-Wertes in Gasgemischen von  $\lambda < 1$  bis  $\lambda > 1$ . Bei dem Breitbandsensor sind alle Elektroden aus einem die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysierenden Material, beispielsweise Platin bzw. einem Platin-Cermet-Material ausgeführt.

15

20

Bei dem Gassensor der vorliegenden Erfindung, der auf oxidierbare Gase, wie beispielsweise HC, H<sub>2</sub>, CO und NH<sub>3</sub>, anspricht, ist im Unterschied zu dem besagten Breitbandsensor zumindest die im Meßgasraum 22 angeordnete Meßelektrode 18 aus einem Material ausgeführt, das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Ein derartiges Material ist beispielsweise Gold oder eine Gold-Platin-Legierung, wobei der Goldanteil in der Platin/Gold-Legierung 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% beträgt. Diese Materialien gewährleisten, daß die im Meßgasraum 22 angeordneten Meßelektroden 18 selektiv gegenüber den im Gasgemisch enthaltenen oxidierbaren Gaskomponenten ist.

25

30

Zweckmäßig ist, zusätzlich zu der Meßelektrode 18 auch die weitere im Meßgasraum 22 angeordnete innere Pumpelektrode 17 ebenfalls aus einem Material auszuführen, das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag. Die innere Pumpelektrode 17 enthält eine Platin/Gold-Legierung mit einem Goldanteil von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 0,8 Gew.-%.

Eine weitere Anforderung besteht darin, daß die Materialien ko-sinterfähig sind, d.h., daß sie den zum Sintern der Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d erforderlichen Sintertemperaturen von beispielsweise 1400°C standhalten. Zur Herstellung eines festen Schichtverbundes zwischen Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d und den Elektroden 17, 18 sind diese, wie die Elektroden 16, 19, aus einem Cermet-Material ausgeführt. Derartige Cermet-Elektroden enthalten neben dem katalytisch aktiven Platin bzw. dem katalytisch inaktiven Gold oder der Platin/Gold-Legierung einen keramischen Anteil, der in vorteilhafterweise dem Material der angrenzenden Festelektrolytträgerschichten 11a bis 11d entspricht.

Bei der Betriebsweise des Gassensors wird an die Pumpelektroden 16, 17 eine Pumpspannung angelegt, die je nach Sauerstoffpartialdruck im Meßgas so gepolt ist, daß bei hohem Sauerstoffpartialdruck im Abgas Sauerstoff aus dem Meßgasraum 22 heraus und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck im Meßgas Sauerstoff in den Meßgasraum 22 hineingepumpt wird. Dazu ist eine entsprechende Schaltungsanordnung vorgesehen, die außerdem gewährleistet, daß im Meßgasraum 22 ein im wesentlicher konstanter Sauerstoffpartialdruck aufrechterhalten wird.

Untersuchungen haben ergeben, daß die Querempfindlichkeit des Sensors bezüglich Sauerstoff dann gering ist, wenn im

Meßgasraum 22, d.h. an der Meßelektrode 18 ein Sauerstoffpartialdruck von  $\lambda \geq 1,3$  vorliegt. Es wurde festgestellt, daß ab einem Sauerstoffpartialdruck von  $\lambda \geq 1,3$  der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf das Meßergebnis zur Bestimmung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen vernachlässigbar ist. Wesentlich für die Betriebsweise des Gassensors zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen ist, daß die Meßelektrode 18 eine sogenannte Mischpotentialelektrode ist, die keine oder zumindest keine vollständige Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysiert. Zusammen mit der im Referenzgaskanal 27 angeordneten Referenzelektrode 19 bildet die Meßelektrode 18 einen sogenannten Mischpotentialsensor aus, der insbesondere zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen verwendet wird.

Das die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nicht vollständig katalysierende Material der Meßelektrode 18 bewirkt, daß an der Meßelektrode 18 zwischen dem im Gasgemisch enthaltenen Sauerstoff und den reduzierten Gaskomponenten eine Konkurrenzreaktion stattfindet, wobei die im Meßgas mitgeführten Kohlenwasserstoffe mit dem freien Sauerstoff kaum umgesetzt werden. Bei einer katalytisch aktiven Elektrode würde eine Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff stattfinden. Dies jedoch zu vermeiden ist das Ziel der nicht katalytisch aktiven Mischpotentialelektrode. Folglich gelangen sowohl der freie Sauerstoff als auch die Kohlenwasserstoffe an die 3-Phasen-Grenze der Meßelektrode 18. An der Referenzelektrode 19 hingegen liegt mit der Referenzluft ein konstant hoher Sauerstoffpartialdruck an.

An der Meßelektrode 18 reagieren nun die adsorbierten Kohlenwasserstoffe und es bildet sich ein Potentialunterschied zwischen der Meßelektrode 18 und der



Referenzelektrode 19 aus, der als EMK von einem nicht  
dargestellten Meßinstrument abgegriffen werden kann. Die EMK  
ist somit abhängig von der Konzentration der im Gasgemisch  
enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Bei einer hohen  
5 Konzentration von Kohlenwasserstoffen liegt ein hoher  
Potentialunterschied und damit eine hohe EMK vor. Bei einer  
niedrigen Konzentration an Kohlenwasserstoffen ist der  
Potentialunterschied zwischen der Meßelektrode 22 und der  
Referenzelektrode 19 geringer und damit ist auch die  
10 hervorgerufene EMK niedriger.

## 5        Ansprüche

1. Elektrochemischer Gassensor zur Bestimmung der Konzentration von oxidierbaren Gaskomponenten in Gasgemischen, der eine elektrochemische Meßzelle (13) mit einer Meßelektrode (18) und einer Referenzelektrode (19) aufweist, wobei die Meßelektrode (18) aus einem Material ausgeführt ist, das die Gasgleichgewichtseinstellung nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich mindestens eine elektrochemische Pumpzelle (12) mit zumindest einer inneren Pumpelektrode (17) vorgesehen ist, die zusammen mit der Meßelektrode (18) in einem Meßgasraum (22) angeordnet ist, wobei die Pumpzelle (12) Sauerstoff in den Meßgasraum (22) hinein oder heraus pumpt.
2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mittels der Pumpzelle (12) im Meßgasraum (22) ein zumindest annähernd konstanter Sauerstoffpartialdruck einstellbar ist.
3. Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der über die Pumpzelle (12) im Meßgasraum (22) einstellbare Sauerstoffpartialdruck einem Lambda-Wert von  $\geq 1,3$  entspricht.
4. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (18) und die innere Pumpelektrode (17) im Meßgasraum (22) gegenüberliegend angeordnet sind.

5. Gassensor nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (18) Gold oder eine Platin/Gold-Legierung enthält.

5 6. Gassensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Goldanteil in der Platin/Gold-Legierung der Meßelektrode (18) 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% beträgt.

10 7. Gassensor nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zur Meßelektrode (18) die innere Pumpelektrode (17) aus einem Material ausgeführt ist, das die Gasgleichgewichtseinstellung nicht oder nicht vollständig zu katalysieren vermag.

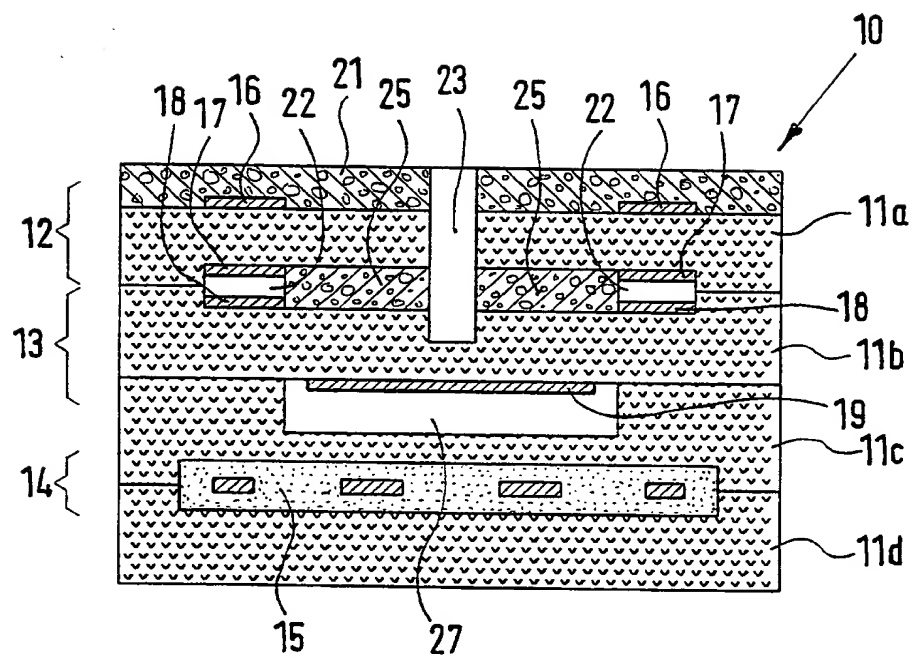
15 8. Gassensor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Pumpelektrode (17) eine Platin/Gold-Legierung mit einem Goldanteil von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 0,8 Gew.-% enthält.

20 9. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (19) aus einem Material besteht, das die Gasgleichgewichtseinstellung zu katalysieren vermag.

25 10. Gassensor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material Platin ist.

30 11. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (22) in einer Schichtebene angeordnet ist und daß zu dem Meßgasraum (22) ein Gaszutrittsloch (23) führt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**